

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—141886

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 29 D 31/00 //  
B 65 D 25/04

識別記号 ⑮日本分類  
25(5) M 0  
132 A 23

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)11月5日  
6624—4F  
7312—3E

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭被覆金属容器の熱処理方法

⑰特 願 昭53—49010

⑱出 願 昭53(1978)4月25日

⑲発 明 者 矢部健次  
大津市園山一丁目1番1号 東  
レ株式会社滋賀事業場内  
同 朝倉正芳  
大津市園山一丁目1番1号 東  
レ株式会社滋賀事業場内  
同 大塚晋也

横浜市西区宮ヶ谷25番地の2

⑳発 明 者 相沢正徳  
横浜市神奈川区大口仲町179番  
地

㉑出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地  
同 東洋製罐株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目3  
番1号

㉒復代理人 弁理士 中村至

## 明 細 書

1. 発明の名称 被覆金属容器の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂を箔状またはシート状の金属基質に被覆した素材を成形して被覆金属容器を製造する方法において、素材を成形後、 $(T_g - 5)^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  ( $T_g$ : 該樹脂の融点) で熱処理した後、直ちに  $(T_g - 30)^\circ\text{C}$  以下 ( $T_g$ : 該樹脂の粘着開始温度) に急冷することを特徴とする被覆金属容器の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性樹脂を被覆してなる金属容器および容器蓋、さらに詳しくは側面無継目容器および容器蓋の熱処理方法に関するものである。

金属基質表面を樹脂で被覆することによつて該基質を防錆する技術は従来よく知られており、被覆金属基質を成形加工して金属容器および容器蓋(以後の説明において、容器とは広義に容器蓋も含む)を作ることが広く行なわれている。これら従来の技術において広く用いられる樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂が一般的であり、この他にポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸エステル樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂も使用または使用の試みがなされている。

一方、金属容器の形態としては、(1)従来広く用いられている容器胴部および蓋、底の3部分から成り、容器胴部に継目のある金属容器と、(2)アルミニウム板やブリキ板などの金属素材を少なくとも1段の絞り加工を行ない、側面に継目のない胴部と該胴部に継目なしに一体に接続された底部とからなるカップに成形し、ついで所望により前記胴部に、しごき加工を加えて、容器胴部を延伸薄肉化した側面無継目容器とがある。

これら公知の樹脂(とりわけ熱可塑性樹脂)被覆金属容器、特に側面無継目容器においては次のような欠点がある。

(1)防錆性が不十分なので腐蝕性の強い食品、薬品の貯蔵、保存容器には不向きである。(2)熱水処理やレトルト処理などの殺菌処理を受けると樹脂層が剝離しやすい。(3)成形加工時に金型などによ

り被覆層に傷が入りやすい。(4)容器に物がぶつかつたり、落したりして衝撃力が加えられたり、フランジ加工、二重巻締加工、ビード加工のような変形速度、変形量のともに大きな加工が加えられたりすると樹脂層が白化したり、剝離したりする。

このような従来品の欠点を改良するために鋭意検討を行なつた結果、本発明に到達した。すなわち、熱可塑性樹脂を箔状またはシート状の金属基質に被覆した素材を成形して被覆金属容器（特に側面無縫目容器）を製造する方法において、素材を成形後（ $T_m-5$ ）℃～300℃（ $T_m$ ：該樹脂の融点）好ましくは（ $T_m-290$ ）℃で熱処理した後、直ちに（ $T_g-30$ ）℃（ $T_g$ ：該熱可塑性樹脂の粘着開始温度）以下に急冷することを特徴とする熱処理方法である。本発明の熱処理を実施した被覆金属容器であれば、前記欠点をすべて解決することができるのである。

本発明の熱処理方法は、容器に内容物を充填する前の空の容器の状態で処理するものであつて、従来、缶詰で行なわれている内容物を充填後、加

熱殺菌処理する方法と大きく異なる。すなわち、従来の加熱殺菌処理は、樹脂層の結晶化度を高める効果があり、金属と樹脂層との接着力は一般に低下する傾向にある。しかし本発明では樹脂層の結晶性は処理前と変わらないかむしろ低くなるという特徴を有し、しかも接着力は大幅に改良されるという点が異なる。

本発明でいう熱可塑性樹脂とは、金属基質面に熱接着可能な限り、任意の熱可塑性樹脂を使用することができる。このような熱可塑性樹脂の例としては、ポリエステル、ポリエステルエーテル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル、ハロゲン含有熱可塑性樹脂などを挙げることができる。これら熱可塑性樹脂はホモポリマまたはコポリマ、あるいは各樹脂相互のブレンド物であつてもよい。またこれら熱可塑性樹脂にそれぞれの必要、目的に応じて酸化防止剤、熱安定剤、粘度調節剤、可塑剤、核剤、無機微粒子、有機滑剤、顔料、染料などの添加剤を分散・

配合することができる。

前記熱可塑性樹脂のうち、ポリエステル、ポリオレフィンおよびそれらのブレンド物が成形性、防錆性、接着性などの点でバランスが取れているので、好ましく使用される。さらに容器が加熱殺菌処理を受ける食用缶詰に用いられる場合には、樹脂層の粘着開始温度が120℃以上のポリエステルおよびポリエステルとポリオレフィンのブレンド物が耐熱性の点で特に優れている。ポリエステルとしては、(1)テレフタル酸75～100モル％からなるポリエチレンテレフタレート系樹脂が挙げられる。テレフタル酸の残部のジカルボン酸としてはイソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸などの芳香族および脂肪族ジカルボン酸が0～25モル％、好ましくは0～20モル％が使用される。特にイソフタル酸0～15モル％のものが接着力、製缶加工性のバランスのとれている点で好ましい。ジオール成分としてはエチレングリコールを用いるが、他のジオール、例えば、ジエチレングリコール、ブタンジオール、

1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオールなどをポリエチレンテレフタレート系樹脂の特性を損わない範囲内（好ましくは0～20モル％）で共重合したものを使うこともできる。これらポリエチレンテレフタレート系樹脂の具体例としてはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート（PET/I）、ポリエチレンテレフタレート・セバケート（PET/S）、ポリエチレンテレフタレート・アジベート（PET/A）などを挙げるができる。テレフタル酸が75モル％未満の場合は組成物が柔らかくなるため、被覆鋼板の製缶加工性が低下する。

(2)テレフタル酸60～100モル％からなるポリブチレンテレフタレート系樹脂。テレフタル酸の残部のジカルボン酸としてはイソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸などのジカルボン酸が0～40モル％、好ましくは0～35モル％使用される。特にイソフタル酸10～35モル％のものが、柔軟性、接着力と製膜性の点で好

ましい。ジオール成分としては、1,4-ブタンジオールを用いるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジジオールなどの他のジオール成分をポリブチレンテレフタレート系樹脂の特性を損わない範囲内（好ましくは0～20モル％）で共重合したものを使うこともできる。これらポリブチレンテレフタレート系樹脂の具体例としてはポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート（PBT/I）、ポリブチレンテレフタレート・セバケート（PBT/S）、ポリブチレンテレフタレート・アジペート（PBT/A）、ポリブチレン・エチレンテレフタレート、ポリブチレン・エチレン・テレフタレート・イソフタレートなどが挙げられる。

テレフタル酸が60モル％未満の場合には、金属に被覆したラミネート板を積重ねておくことでプロッキングを起こすという欠点が生じる。

これらポリエステルにポリスチレン、ポリオレ

フィンを接着力、製缶性、防錆性などをさらに改良する目的で30wt％以下、好ましくは25wt％以下ブレンドしたものが好ましい。ポリオレフィンの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1などの $\alpha$ -オレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも一種のモノマーをグラフトした変性ポリオレフィンなどを挙げることができる。グラフト変性に用いるものとしてはアクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸またはそれらの酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などがある。

本発明に使用できる熱可塑性樹脂層の好ましい例を挙げれば、(A)ポリエチレンテレフタレート系樹脂〔前記(1)のもの〕（20～70wt％）、ポリブチレンテレフタレート系樹脂〔前記(2)のもの〕（0～60wt％）とアイオノマー、変性ポリオレフィン、エチレン・アクリル酸エステル共重合体

などのポリオレフィンから選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンが0～30wt％からなる樹脂層、(B)ポリエチレンテレフタレート系樹脂〔前記(1)のもの〕（1～40wt％）、ポリブチレンテレフタレート系樹脂〔前記(2)のもの〕（30～85wt％）と、アイオノマー、変性ポリオレフィン、エチレン・アクリル酸エステル共重合体などのポリオレフィンから選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンが10～30wt％からなる層（a層）と、テレフタル酸90～100モル％からなるポリエチレンテレフタレート系樹脂またはポリブチレンテレフタレート系樹脂75～100wt％と、アイオノマー、変性ポリオレフィン、エチレン・アクリル酸エステル共重合体などのポリオレフィンから選ばれた少なくとも1種のポリオレフィンが0～25wt％とからなる層（b層）、とからなる複合樹脂層などがある。

本発明における樹脂層の厚みは被覆金属容器の使用目的によつて異なるが、一般に厚みは5 $\mu$ ～1mm、好ましくは10～500 $\mu$ である。さらに側

面無縫目容器用途には20～60 $\mu$ のものが特に好ましい。また前記a層、b層からなる複合樹脂層の場合には、その厚み比はa:b=1:0.1～2.0、好ましくは1:0.5～1.0である。

本発明に使用する金属基質としては、未処理の鋼板、いわゆるブラックプレート（生鋼板）の他に、表面処理鋼板、例えばリン酸処理、クロム酸処理等の化学処理や、電解クロム酸処理、電気錫メッキ、電気亜鉛メッキ等の電解処理や、熔融錫メッキ、熔融亜鉛メッキ等の熔融メッキを鋼の表面に行なつたもの、アルミニウム、銅などを用いることができる。特にブラックプレート、電解クロム酸処理鋼板などの鋼板が好ましい。これらの金属基質は一般に厚さ0.010～1mm、好ましくは0.10～0.30mmの範囲にある箔状またはシート状のものが用いられる。

上記熱可塑性樹脂を金属基質に被覆して被覆金属を得る方法には特に制限がないが、ポリエステル樹脂を公知の方法でフィルム状となし、これを金属基質上に加熱接着させるフィルムラミネーシ

ヨン法およびポリエステル樹脂を溶融させて金属基質上に押出し、直接被覆を形成させるエキストルージョンラミネート法の採用が好ましい。なお金属基質に対し直接樹脂層を熱接着させる方法が望ましいが、所望に応じて樹脂フィルムあるいは金属基質に熱硬化系のプライマや接着剤などを塗布した後、両者を接着させることも可能である。また熱接着温度は熱可塑性樹脂の熱的性質を勘案して300℃以下、粘着開始温度( $T_g$ ℃)以上の範囲が望ましく、所望によつては、仮接着、本接着というように2つ以上の異なつた温度域を経る方法で被覆を完結することもできる。

かくして得られる被覆金属素材を用いて容器を製造する方法としては、絞り、しごき加工による側面無縫目容器の製法が特に好ましい。

その一例を示すと被覆金属素材から円板、タ円板、矩形、正方形などを任意の形状に打ち抜く、そのさい多角形板の場合には、素材の破断を防止するために、角の部分にRを付けることができる。ついで絞りダイスとポンチを用い絞り加工し、浅

絞りされたカップ状成形物を成形する。通常絞りは1.1~3.0、好ましくは1.2~2.8にとられる。したがつて、浅絞り容器にはこのカップ状成形物を側面無縫目容器として用いることができる。底面に比べ側壁の高い深絞り容器は第1段の絞り工程で得られたカップを再びより小径の再絞りダイスと再絞りポンチの間に再絞り加工し深絞りカップ状容器を製造する。このとき絞りダイスとポンチの間のクリアランスを調節して若干のしごきを加えることもできる。深絞りカップはさらにしごきポンチとしごきダイスの間でしごき加工される。

また、容器蓋の製造は、前記被覆金属素材を円板などの形状に打ち抜き、ついで絞り加工、プレス加工、ビード加工、ロール加工、スコアリングなどにより、スクリューキャップ、ペーパー・バキューム・キャップ、アンカー・キャップ、ハネックス・キャップ、クラウン・キャップ、ビルファ・ブルーフ・キャップ、ビール・オフ・キャップ、缶蓋(カン・エンド)などのそれ自体周知

の容器蓋の形に成形する。

本発明でいう熱可塑性樹脂の融点( $T_m$ )は示差熱分析によつて吸熱ピークから求められるものである。樹脂が2種以上の混合物からなる場合で、吸熱ピークが多数存在する場合には、主成分に起因する吸熱ピークをもつて、 $T_m$ とする。また、複合フィルムのような場合には、金属基質に接する樹脂層の $T_m$ をもつて本発明でいう $T_m$ とするものである。

また本発明でいう熱可塑性樹脂の粘着開始温度とは、樹脂層が加熱された金属基体に粘着し始める温度を意味し、具体的には金属基質上に熱可塑性樹脂フィルムを置き、100g/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて金属基質を加熱したとき、フィルムが金属基質上に融着する最低温度を記録することにより測定される値である。この粘着開始温度は結晶性重合体のように明確な融解温度(これは示差熱分析において吸熱ピークとして測定できる)を示す場合にはこの吸熱ピークの立ち上りを示す部分の温度にほぼ対応しており、一方、非晶性重合体のよう

に明確な融点を示さない場合には例えばリングアンドボール法(JIS-K-2531)で測定した軟化点とほぼ対応する。

本発明において、素材を成形後の熱処理温度が300℃を越える場合には、金属基質の変色、熱可塑性樹脂層の熱劣化や変色を引き起こし、容器を缶詰用缶に用いた場合には、フレーバーの低下、熱可塑性樹脂層の防錆性能の低下をきたす。熱処理温度が( $T_g$ -5)℃未満の場合には、樹脂層の結晶化度が上がり、耐衝撃性、接着力の低下をきたす。

熱処理に必要な時間は、熱処理温度および被覆樹脂層の厚み、金属の厚み、処理前の樹脂層の結晶化状態などの兼ね合いによつて決まるが、一般的には少なくとも1秒、好ましくは10秒以上である。処理時間が長すぎると、樹脂層の劣化、着色などの弊害があるので、処理時間は10分、好ましくは5分以下にとどめるべきである。

成形品を上記熱処理温度に加熱するには種々の手段を用いることができる。

例えば、高周波誘導加熱は高速加熱が可能であり、短時間に所定温度を設定できるという点で好ましい加熱方式の一つであるが、もちろん、熱風加熱炉、赤外線輻射、火焰による直接あるいは間接加熱およびこれら加熱方式のいずれか二つ以上の組合せも可能である。またいずれの加熱方式を採用する場合にも成形品の表面温度検出機構を設けるとともに、この検出機構からの信号によつて、加熱機構を制御することが望ましい。

熱処理を受けた成形品は直ちに( $T_a-30$ )℃以下、好ましくは( $T_a-50$ )℃以下に急冷することが、成形品の耐衝撃性、接着力、防錆性の上で重要であり、さらにこのような急冷工程を設けることにより成形品を高速度で移送したり、積重ねなど後処理が可能となる。急冷に要する時間は、樹脂の結晶化速度によつて左右されるが、一般には1分以内、好ましくは30秒、特に好適には10秒以内に( $T_a-30$ )℃以下にするのが必要である。このような急冷は、成形品を水中に浸漬するか、あるいはこれに水を噴霧する等の手段を用いて最

も有利に行なうことができる。しかしながら、これら水を冷却媒体として使用する場合に限定されるものではなく、( $T_a-30$ )℃以下の冷却雰囲気の中を通過させたり、冷却気体を吹付けて冷却することもできる。

以下、本発明の詳細について、実施例を挙げて説明する。

#### 実施例 1

25℃、0-クロロフェノール中で測定した固有粘度0.65のPET、1.0のPBT/I(共重合モル比65/35)および「サーリン」(デュポン社製タイプ1706、メルトインデックス0.7g/10min, Znタイプ)を50:30:20wt%の比率で配合し、270℃で熔融製膜して厚さ30μの未延伸フィルム( $T_m=260$ ℃,  $T_g=135$ ℃)を作つた。このフィルムをトリクロルエチレンで脱脂した板厚0.17mmの低炭素2回冷圧延生鋼板(もう片面はフェノール・エポキシ塗料4μを予め塗布焼付けてある)と重ね合せ、135℃でロールプレスでラミネートして仮接着後、280℃の加熱オーブン

を通して90秒加熱して本接着を行ない、直ちに水中に浸漬して、片面をポリエステル系樹脂で被覆したラミネート鋼板を作つた。この被覆鋼板を直径112mmに打ぬき、絞り加工(1段目の絞り比1.7, 2段目の絞り比2.1)を行ない内径53mm, 高さ40mmの側面無継目缶を作つた。また板厚0.21mmの低炭素2回冷圧延生鋼板(片面はフェノール・エポキシ塗料4μ塗布焼付済み)を同様に脱脂し、上記フィルムをラミネートした。この鋼板を直径70mmに打ぬき、常法的手段によりコイニング、張出し加工、カーリング加工を行なつて、缶蓋を作つた。

かくして出来上つた缶および缶蓋を表1に示す熱処理条件にて熱風加熱炉中で熱処理を行なつた後、熱風加熱炉から取り出し、3秒以内に20℃または60℃の水中に投入して急冷した。本発明に係る№1~6の缶、および缶蓋は光沢のあるきれいな缶であつた。熱処理温度が高すぎる№9は光沢はあるが黄色に着色し、表面に小さいクレーター状の凹凸がある。№10は冷却条件が高温の

ため、艶がなかつた。

これらの缶を用いた缶詰が取扱い中に衝撃力を受けてへこんだりした場合の樹脂層の損傷の度合いを知るために、缶底部から試験片を切り出し、デュポン式落球衝撃試験機を用いて耐衝撃性を測定した。落球として $\frac{1}{2}$ in, 高さ30cm, おもり500gを使用し、被覆層が凸面になるように落球して、被覆層の亀裂の状態によつて次のようにランク付けを行なつた。

◎: 亀裂が全く見られない, ○: 斑点状の剥離が1~3ヶ所程度見られる, △: 斑点状の剥離が全面に見られる, ×: 全面に亀裂が入り白化するもの。

本発明の№1~6の缶は耐衝撃性が良好であつた。未処理の№7は斑点状の剥離が見られ、缶詰がへこんだ場合に発錆の原因となるものであつた。蒸気浴中110℃, 3分間冷却後室温に放冷した№10は樹脂層の結晶化が進み、衝撃により樹脂層に亀裂が入り白化してしまつた。

ついで、これらの缶にマグロの醤油味付を充填

し、常法により缶蓋を二重巻締めし、120℃、90分レトルト殺菌処理後50℃にて6ヶ月貯蔵促進テストを行なった。

#### 実缶テスト評価方法

防錆性…◎：金属の変色、発錆が全く見られない。○：内容物の液相と気相の境界面が若干変色したり、ピンホール状の変色、発錆が2・3見られる程度で、全体として異常のないもの。△：ピンホール状の錆、ブリストアが若干見られるもの。×：全面に発錆するもの。

接着力…◎：樹脂層にクロスカットを入れて、セロハンテープ剥離を行なつても、全く剥離せず、強固に接着しているもの。○：剥離はしていないが、クロスカットにより、セロハンテープ側に10%未満剥離する。△：クロスカットにより、セロハンテープ側に10%以上剥離するもの。×：クロスカットを入れなくてもフィルムの剥離が見られるもの。

フレーバー…○：変化なし、△：やや低下、×：著しく低下しているもの。

6ヶ月貯蔵後の缶詰を開缶したところ、№1～6は発錆もなく、樹脂層の接着力、フレーバーも良好であつた。

一方、未処理の№7、熱処理温度が低い№8および徐冷された№10は全面に発錆しており、部分的に樹脂層の剥離が見られ、食用に供することができなかつた。また№9は熱処理温度が高すぎるため防錆性が不十分であり、フレーバーの低下が大きかつた。

#### 実施例2

固有粘度0.68のPETと“サーリン”(タイプ1706)とを90:10にブレンドしたb層と、上記PET:PBT/I(固有粘度1.0、共重合モル比65/35):“サーリン”(タイプ1706)とを20:60:20にブレンドしたa層とからなる厚さ30μ(厚み比a:b=1:2)の複合フィルムを製膜した。a層面の $T_m=165^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=120^{\circ}\text{C}$ でこの複合フィルムのa層面を厚さ0.17, 0.21mmの軽度の電解クロム酸処理を行なつた鋼板(予め片面にフェノール・エポキシ塗料を4μ塗布焼

付けたもの)に接するように重ね合せ、実施例1と同様にして仮接着温度125℃、本接着温度275℃で熱融着させ、水中に浸漬した。これら被覆鋼板を用いて実施例1と同様にして、絞り比2.1の側面無縫目缶および缶蓋を作つた。かくして出来上がった缶および缶蓋を高周波誘導加熱法により表2に示す条件で熱処理を行ない、3秒以内に冷却槽に投入し、3分後に室温に取出した。各缶の缶底部の衝撃力を調べたところ、本発明に係る№11～17は良好であつたが、№18～20はいずれも亀裂により白化し、缶詰がへこんだ場合に発錆の原因になるものであつた。

ついで、缶にトマトピューレーと食酢とを主体としたトマト・ドレッシングで味付したマグロを充填し、レトルト処理を行なつて缶詰を作つた。50℃、6ヶ月の貯蔵促進テストの結果、本発明品は酸性の強い食品であるにもかかわらず、発錆もなく、接着力、フレーバーともに良好であつた。熱処理を行なわない№18および熱処理温度の低い№19は接着力が不十分で発錆していた。また

表 1

実験 No	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (秒)	冷却条件	耐衝撃性	実缶テスト(50℃, 6ヶ月後)		
					防錆性	接着力	フレーパー
1	255	240	20℃ 水中投入	○	○	◎~○	○
2	265	120	"	◎	◎	◎	○
3	280	90	"	◎	◎	◎	○
4	"	"	60℃ 熱水中投入	◎	◎	◎	○
5	290	90	"	◎	◎	◎	○
6	300	60	20℃ 水中投入	◎	◎	◎	○
(比較例) 7	(熱処理なし)			△	△	×	×
8	230	240	20℃ 水中投入	×	×~△	×	×
9	320	30	"	◎	△	○	×
10	290	90	110℃, 3分→放冷	×	×	×	×

表 2

実験 No	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (秒)	冷却条件	耐衝撃性	実缶テスト(50℃, 6ヶ月後)		
					防錆性	接着力	フレーパー
11	190	60	20℃ 水中投入	○	○~◎	○~◎	○
12	220	40	"	◎	◎	◎	○
13	250	30	"	◎	◎	◎	○
14	280	30	"	◎	◎	◎	○
15	"	15	50℃ 熱水投入	◎	◎	◎	○
16	"	"	80℃ "	◎~○	◎	○~◎	○
17	300	"	20℃ 水中投入	◎	◎	◎	○
(比較例) 18	(熱処理なし)			×	△~×	×	×
19	155	60	20℃ 水中投入	×	×	×	×
20	300	30	沸騰水 3分→放冷	×	△~×	△	×

冷却条件が甘い No 20 も同様、満足すべき缶詰ではなかつた。

#### 実施例 3

固有粘度 0.70 の PET, 0.88 の PBT/I (共重合モル比 70/30), "サーリン" (タイプ 1706) を 65:25:10 wt% の比率に混合し 275℃ で溶融製膜を行なつて厚さ 50μ の未延伸フィルムを製膜した。このものは  $T_m = 260℃$ ,  $T_g = 140℃$  であつた。一方、実施例 2 で用いた電解クロム酸処理鋼板を 100m/分 で移動しながら、高周波誘導加熱法を用いて 150℃ に加熱し、ゴムロール (線圧 5kg/cm) で上記フィルムを仮接着した。ついで 285℃ で本接着を行ない、20℃ の冷却水を鋼板に 5 秒間噴霧して冷却した。この鋼板の外面に塗装、印刷を行なつた後、1ヘッド当り 100 個/分の速度で 2 段絞りにより内径 83.5mm, 高さ 51.1mm の絞り比 1.8 の缶を成形した。

一方、この塗装、印刷の終了した被覆鋼板を実施例 1 と同様な方法で直径 93.6mm の缶蓋を作成した。この缶および缶蓋を高周波誘導加熱によつ

て 270℃ で 15 秒間加熱し、その後直ちに 20℃ の水を噴霧して、8~10 秒間で缶および缶蓋の温度が 80℃ になるようにした。この缶にサケ水、煮を充填し、120℃ で 90 分間 レトルト殺菌処理を行なつた後、50℃ で 6 ヶ月貯蔵促進テストを行なつた。6 ヶ月後に缶詰を開缶したところ、缶内面および蓋内面の発錆はなく、接着力、フレーパーに関しても優れた結果を示した。

#### 実施例 4

固有粘度 0.62 の PET, 0.90 の PBT/I (モル比 65/35), 変性ポリエチレン "アドマー" ME050 (三井石油化学(株)製, メルトインデックス 4g/10min) を 30:60:10 wt% の組成比でブレンドし、285℃ で溶融製膜し、厚さ 25μ のフィルムを作つた ( $T_m = 165℃$ ,  $T_g = 120℃$ )。

このフィルムを実施例 1 と同様な方法で脱脂した厚み 0.24mm の生鋼板の両面に 130℃ でロールプレスによつて仮接着後、275℃ の熱風加熱炉を通して 90 秒本接着を行なつた後、直ちに水を噴

務して急冷し、両面被覆鋼板を作成した。この両面被覆鋼板を常法的手段により、ビン口部の螺旋に対応する凹部、開口端部にビード部、キャップの頂板部と周辺部に近接してキャップの開封を容易にするためのローレット部および頂板部の内面に密封性を保つためのパッキンを施した直径55mmのスクリューキャップを作成した。このスクリューキャップを高周波誘導加熱によつて250℃で10秒間加熱した後、直ちに2.0℃の水中へ投入して急冷した。このスクリューキャップと対になる容積250mlのガラスビンにマヨネーズ、トマトケチャップをそれぞれ満填し50℃にて1週間貯蔵後、防錆性、接着性を観察したところ、いずれの内容物においても優れた結果を示した。

特許出願人 東レ株式会社  
東洋製罐株式会社